

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2002 年 9 月 12 日 (12.09.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/070405 A1

(51) 国際特許分類: C01B 31/02, D01F 9/12

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/01647

(22) 国際出願日: 2002 年 2 月 25 日 (25.02.2002)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2001-56330 2001 年 3 月 1 日 (01.03.2001) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ソニー株式会社 (SONY CORPORATION) [JP/JP]; 〒141-0001 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 梶浦 尚志 (KAJIURA, Hisashi) [JP/JP]; 〒141-0001 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソニー株式会社内 Tokyo (JP). 筒井 栄光 (TSUTSUI, Shigemitsu) [JP/JP]; 〒141-0001 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソニー株式会社内 Tokyo (JP). 宮腰 光史 (MIYAKOSHI, Mitsuaki) [JP/JP]; 〒141-0001 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番

3 5 号 ソニー株式会社内 Tokyo (JP). 平野 英孝 (HIRANO, Yoshiyuki) [JP/JP]; 〒141-0001 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソニー株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 杉浦 正知 (SUGIURA, Masatomo); 〒171-0022 東京都豊島区南池袋 2 丁目 49 番 7 号 池袋パークビル 7 階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

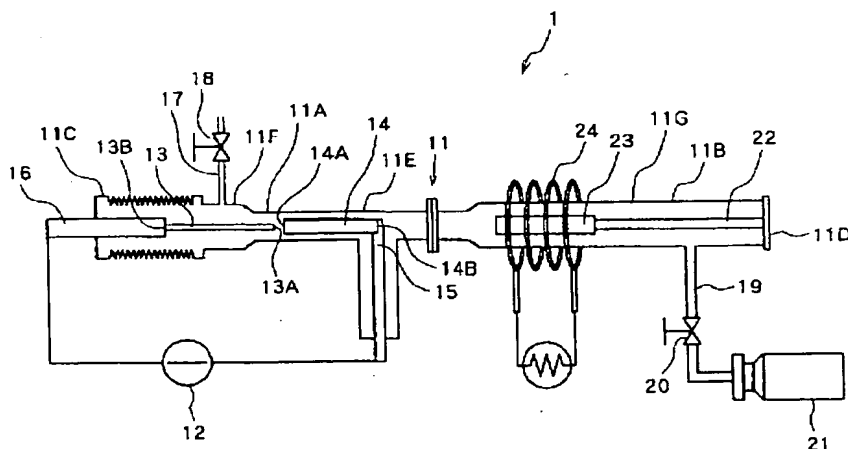
(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

[続葉有]

(54) Title: DEVICE AND METHOD FOR MANUFACTURE OF CARBONACEOUS MATERIAL

(54) 発明の名称: 炭素質材料の製造方法及び製造装置



(57) Abstract: A device and a method for manufacture of a carbonaceous material; the device, comprising a reaction tube and a gas feed part, the reaction tube further comprising an anode and a cathode for defining an arc discharge part provided therein, a capture device for capturing the produced carbonaceous material, and an RF heater installed on the outer peripheral surface of the reaction tube at a position where the capture device is installed; the method, comprising the steps of feeding the carbonaceous

material produced at the arc discharge part to the capture device by gas fed from the gas feed part into the reaction tube, and heating the material in the unexposed state to the atmosphere by the RF heater in the capture device, whereby impurities can be removed, and the growth of a monolayer carbon nanotube can be promoted.

[続葉有]

BEST AVAILABLE COPY



2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

炭素質材料の製造装置は、反応管、ガス供給部を有する。反応管内にはアーク放電部を規定するアノード、カソードが設けられ、生成された炭素質材料を捕獲する捕獲器が設けられている。反応管の外周であって捕獲器が設けられている位置にはR Fヒーターが設けられている。炭素質材料の製造方法では、アーク放電部で生成された炭素質材料は、ガス供給部から反応管内に供給されたガスによって捕獲器へ搬送され、捕獲器において大気に曝されない状態でR Fヒーターにより加熱処理され、不純物の除去、単層カーボンナノチューブの成長促進がなされる。

明 細 書

炭素質材料の製造方法及び製造装置

5 技術分野

本発明は炭素質材料の製造方法及び製造装置に関し、特にアーク放電を利用して単層カーボンナノチューブ等の炭素質材料を製造する炭素質材料の製造方法及び製造装置に関する。

10 背景技術

カーボンナノチューブは、1991年に、S. Iijima, Nature, Vol. 354 (1991) 56で飯島により初めて報告された新しい材料である。特に、単層カーボンナノチューブ(SWNT)は、螺旋の巻き方、いわゆるカイラリティ(chirality)により、

- 15 電子物性が金属的性質から半導体的性質まで変化することが理論的に分かっており、次世代の電子材料として有望視され、ナノエレクトロニクス材、電界電子放出エミッタ、高指向性放射源、軟X線源、一次元伝導材、高熱伝導材、水素貯蔵材等への応用が考えられている。又、表面の官能基化、金属被覆、異物質内包により、カーボンナノチューブの応用
- 20 範囲は更に広がると思われる。

単層カーボンナノチューブをはじめとする炭素質材料を製造する方法としては、炭素棒を電極としアーク放電を利用した、いわゆるアーク放電法により大量合成する方法が従来より提案されている。この方法では、対向配置されたアノードとカソードとからなるアーク放電部においてア

- 25 ーク放電を発生させることによって炭素質材料が生成される。

アーク放電法を行う炭素質材料の製造装置の一例を第1図に示す。製

造装置 101 には筒状の反応管 111 が設けられており、反応管 111 の内部には、アノード 113 とカソード 114 とが僅かな隙間を隔てて対向配置されている。アノード 113 は正極側の電流導入端子 142 に電氣的に接続されており、カソード 114 は負極側の電流導入端子 141 に電氣的に接続されている。これら 2 つの電流導入端子 141、142 は、反応管 111 の外部に設けられた電流供給部 112 に電氣的に接続されており、アノード 113、カソード 114 に電圧を印加可能に構成されている。アノード 113 とカソード 114 とが互いに対向する先端間でアーク放電部が規定される。アーク放電部は、反応管 111 の軸方向の略中央に位置しており、アーク放電部に対応する位置であって反応管 111 の外側には、アーク放電部を加熱するための電気炉 124 が設けられている。

アノード 113 は、鉄、コバルト、ニッケル、ランタン等の触媒をなす金属を添加したカーボンからなる炭素電極である。触媒は、アーク放電によって単層カーボンナノチューブ等の炭素質材料を製造する際に用いられる。カソード 114 は、触媒を含まない純粋炭素電極である。

反応管 111 の両端には、反応管 111 の端部を覆う蓋体 111C、111D がそれぞれ設けられており、反応管 111 内を大気から遮断可能に構成されている。蓋体 111C には、反応管 111 の軸方向に貫通し反応管 111 内部と外部とを連通する貫通孔 111a が形成されており、この貫通孔 111a には、不活性ガス注入器 143 がホース 117 を介して接続されている。不活性ガス注入器 143 は、He や Ar 等の不活性ガスを反応管 111 内部に供給可能に構成されている。また、ホース 117 の一部には、フローメータ 118 が設けられており、反応管 111 内部に注入される不活性ガスの流速を可変としている。

蓋体 111D の周面には、蓋体 111D の周面から半径方向に貫通し

反応管 1 1 1 内部と外部とを連通する貫通孔 1 1 1 b が形成されている。
貫通孔 1 1 1 b には、ポンプ 1 2 1 がホース 1 1 9 を介して接続されて
いる。ポンプ 1 2 1 は、反応管 1 1 1 内部に存在する気体を負圧にて反
応管 1 1 1 外部に排出可能に構成されている。又、ホース 1 1 9 の一部
5 には、フローメータ 1 2 0 が設けられており、反応管 1 1 1 内部から排
出される不活性ガス等の流速を可変としている。

又、蓋体 1 1 1 D には、反応管 1 1 1 の軸方向に貫通する貫通孔 1 1
1 c が形成されており、貫通孔 1 1 1 c には二重管 1 2 2 が貫通した状
態で設けられている。従って、二重管 1 2 2 の一部は、反応管 1 1 1 内
10 部に位置している。二重管 1 2 2 の一端であって二重管 1 2 2 内に位置
している側の端部には、アーク放電部で生成された炭素質材料を捕獲す
るための捕獲器 1 2 3 が設けられている。捕獲器 1 2 3 の内部は、二重
管 1 2 2 の外管の内周と内管の外周とで画成される空間に連通する空間
と、二重管 1 2 2 の内管の内周により画成される空間に連通する空間と
15 が形成されている。これら 2 つの空間は互いに連通している。この構成
により、二重管 1 2 2 の端部であって捕獲器 1 2 3 が設けられていない
側から、内管の内周により画成させる空間に冷却水が注入されると、冷
却水は、内管の内周により画成される空間を通過して捕獲器 1 2 3 内に
到達し、捕獲器 1 2 3 を冷却し、二重管 1 2 2 の外管の内周と内管の外
20 周とで画成される空間へ流込み、二重管 1 2 2 の他端から排出されるよ
うに構成される。

次に、単層カーボンナノチューブ等の炭素質材料を製造する方法につ
いて説明する。アノード 1 1 3 は、カーボンを粉状に粉碎し、粉状のカー
ボンに鉄、ニッケル、コバルト、ランタン等の触媒の粉体を混ぜたも
25 のを、アノード 1 1 3 の形状に成形し、更に、焼成、加工することによ
って製造される。カソード 1 1 4 は、カーボンがそのままカソード 1 1

- 4の形状に成形されることにより製造される。次に、アノード113とカソード114とを、炭素質材料の製造装置101にセットし、一旦、反応管111内部を真空にする。その後、不活性ガス注入器143によって不活性ガスを反応管111内部に供給しポンプ121によって反応管111の内の不活性ガスを排出している状態下、即ち、アーク放電部にガス流が流れている状態下でアーク放電を行い、アーク放電部においてアノード113を構成するカーボン材料として触媒の触媒作用により単層カーボンナノチューブ等の炭素質材料が生成される。より詳細には、アーク放電部では、アノード113から金属と炭素とが同時に蒸発し、蒸発した炭素は煤として出現する。得られた煤には、単層カーボンナノチューブの他、黒鉛、アモルファスカーボン、触媒金属、触媒金属の酸化物などが混在している。アーク反応部で生成された単層カーボンナノチューブ等の炭素質材料を含む煤は、供給された不活性ガスの流れにより、下流側に設けられた捕獲器123へと搬送される。
- 15 上述のようなアーク放電法を用いて得られる単層カーボンナノチューブ等の炭素質材料の回収率を高めるために、さまざまな技術が開示されている。

- 特開平6-157016号公報、特開平6-280116号公報によれば、アーク放電法における単層カーボンナノチューブの回収率は、単層カーボンナノチューブの生成される反応管内のガス分圧に大きく依存していることが認められている。特開平6-280116号公報によれば、反応管内の不活性ガスの圧力範囲を200 Torr (約26.7 kPa) 以上とすることにより、単層カーボンナノチューブの回収率を高めることができる旨が記載されており、又、特開平6-157016号
- 25 公報には、反応管内の不活性ガスの分圧が500~2500 Torr (約66.7~333.3 kPa) の範囲内のときに、単層カーボンナ

ノチューブの回収率を最適化することができる旨が記載されている。また、特開平6-157016号公報には、アーク放電部の温度を1000～4000℃とすることにより、単層カーボンナノチューブの回収率を高めることができる旨が記載されている。

- 5 アーク放電法により単層カーボンナノチューブを生成すると、炭素質材料は反応管111の壁面に、煤状の生成物あるいはWeb状の生成物となって付着するが、単層カーボンナノチューブは、Web状の生成物中に特に多く含まれる。煤状の生成物は、主にアモルファス状カーボンから成るといわれている。そこで、単層カーボンナノチューブの含有量
10 の高い生成物を得て回収率を高めるためには、Web状の生成物を効率よく回収する必要がある。

- 特開平8-12310号公報には、アーク放電法により生成された煤を含むWeb状生成物を、効率よく回収する方法が記載されている。この方法では、反応管内の壁面から煤を含むWeb状生成物を回収した後
15 に、酸性溶液や熱酸化処理による生成物の精製処理を行って、ある程度高純度の単層カーボンナノチューブを得ている。

- また、T. Sugai et al., Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 38, (2000) L477, T. Sugai et al., J. Chem. Phys., Vol. 112, (2000) 6000では、電気炉内でアーク放電を行い、高回収率で単層カーボンナノチューブを生成する方法が報告されている。これらの報告書では、電子顕微鏡やラマン分光器で単層カーボンナノチューブを評価しており、反応管内でアーク放電を行った場合と比較して、単層カーボンナノチューブをより効率的に得ていることが確認されている。

- 25 しかし、特開平6-157016号公報、特開平6-280116号公報記載の炭素質材料の製造方法では、得られた煤等の炭素質材料につ

いて精製処理を行わないため、得られたサンプル中には、金属触媒やアモルファス状カーボンが、依然として相当量含まれている。従って、単層カーボンナノチューブの純度を高めるには、得られた炭素質材料に対して精製処理を行うことが必須であると考えられる。特開平 8-12310 号公報に記載されている炭素質材料の製造方法では、得られた炭素質材料について精製処理を行っているが、精製処理は、得られた炭素質材料が反応管内から一旦取出され大気に曝された後に行われる。金属触媒は微粒子であるため、このように大気に曝されるとすぐに表面が酸化してしまい、一度酸化してしまうと金属触媒の除去が困難となり、触媒等をほとんど含まない純度の高い単層カーボンナノチューブを得ることは困難であった。

そこで本発明は、純度の高い単層カーボンナノチューブを高効率で得ることができる炭素質材料の製造方法及び製造装置を提供することを目的とする。

15

発明の開示

上記目的を達成するために、本発明は、炭素質材料生成室を画成する反応管内に炭素系材料で構成されたアノードと、該アノードに対向し該アノードとの間でアーク放電部を規定する炭素系材料で構成されたカソードとを配置し、該アーク放電部は雰囲気ガスにさらされながら、該アノード及びカソード間に電圧を供給してアーク放電がなされ、該アーク放電部で炭素質材料が生成され、該雰囲気ガスは該アーク放電部を通過可能な該反応管内の所定方向に流される炭素質材料の製造方法において、該雰囲気ガスの流れ方向において該アーク放電部の下流側の炭素質材料捕獲器で、該炭素質材料捕獲器を加熱しながら生成された炭素質材料を回収する炭素質材料の製造方法を提供している。

25

ここで、該雰囲気ガスは触媒ガスであることが好ましい。

又、該アノードは、触媒を含有しない炭素系材料で構成されていることが好ましい。

又、該雰囲気ガスは、有機ガスと触媒ガスとの混合ガスであることが
5 好ましい。

又、該アノードは、触媒を含有しない炭素系材料で構成されていることが好ましい。

又、該雰囲気ガスは、有機ガスであることが好ましい。

又、該炭素質材料捕獲器の加熱を減圧下で行うことが好ましい。

10 又、アーク放電と該炭素質材料捕獲器の加熱とを同時に行うことが好ましい。

又、アーク放電の際に該雰囲気ガスは、該アーク放電部の周囲であって該アノードと該カソードとを結ぶ方向に進む螺旋流にて流されることが好ましい。

15 又、複数の種類の異なる該雰囲気ガスを、それぞれ別個に独立して該反応管内に供給し、該反応管内で混合させて混合ガスの螺旋流とすることが好ましい。

本発明は、更に、炭素質材料生成室を画成する反応管と、該反応管内に配置された炭素系材料で構成されたアノードと、該反応管内に該アノードと対向して設けられ、該アノードとの間でアーク放電部を規定する炭素系材料で構成されたカソードと、該アノード及びカソード間にアーク放電を発生させるために、該アノード及び該カソードに接続された電流供給部とを備え、該反応管には該アーク放電部に向って雰囲気ガスを供給し所定方向に雰囲気ガスを流すための雰囲気ガス供給部が連通して
20 接続され、該反応管内であって雰囲気ガスの流れ方向において該アーク放電部の下流側には、炭素質材料捕獲器が設けられた炭素質材料の製造
25

装置において、該炭素質材料捕獲器の内部又は外部には、該炭素質材料捕獲器を加熱するための加熱器が設けられている炭素質材料の製造装置を提供している。

- ここで、該反応管の内径は、雰囲気ガスの流れを一方向のみに限定し、
- 5 該反応管内の雰囲気ガスの対流を防止できる程度に小さく構成されていることが好ましい。

又、該雰囲気ガスは、有機ガスと触媒ガスとの混合ガスであることが好ましい。

- 又、該アノードは、触媒を含有しない炭素系材料で構成されていること
- 10 とが好ましい。

又、該雰囲気ガスは触媒ガスであることが好ましい。

又、該アノードは、触媒を含有しない炭素系材料で構成されていることが好ましい。

- 又、該雰囲気ガスは、有機ガスであることが好ましい。
- 15 又、該反応管は断面が略円形であり、該雰囲気ガス供給部は、該アーク放電部でのアーク放電により生成された炭素質素材を捕獲器方向に搬送するために、該反応管に接続されて該アーク放電部の上流側から該アーク放電部に向ってガスを供給するガス供給管を有し、該ガス供給管は、該反応管の略接線方向に延びて設けられ、該反応管内で螺旋流を生成す
- 20 ることが好ましい。

又、該ガス供給管は、該反応管の略接線方向に連通接続され第1のガスを該反応管内に供給する第1の管と、該第1の管とは別の位置に該反応管の略接線方向に連通接続され第2のガスを該反応管内に供給する第2の管との少なくとも2本で構成されることが好ましい。

- 25 又、該第1のガスを該第1の管内において第1の速度で流すための第1のフローメータが該第1の管に接続され、該第2のガスを第2の管内

において第 1 の速度とは異なる第 2 の速度で流すための第 2 のフローメータが該第 2 の管に接続されていることが好ましい。

又、該第 1 のガスは、有機ガスであることが好ましい。

又、該第 2 のガスは、触媒ガスであることが好ましい。

- 5 又、該ガス供給管は、該アーク放電部から該捕獲器へと向かう方向に対して鋭角に延びて該反応管に接続されていることが好ましい。

又、該反応管内に、該反応管よりも径の小さい内管が該反応管と同軸的に配置され、該内管は、少なくとも該ガス供給管が接続されている位置に設けられていることが好ましい。

- 10 又、該反応管のアーク放電部周囲の内周面断面積が、他の部位の内周断面積よりも小さい縮径部にて構成されていることが好ましい。

又、該縮径部は該捕獲器の直前まで延び、該捕獲器の直前にて該反応管が拡張して構成されていることが好ましい。

15 図面の簡単な説明

- 第 1 図は、従来の炭素質材料の製造装置を示す概略図、第 2 図は、本発明の実施の形態による炭素質材料の製造装置を示す概略図、第 3 図は、本発明の実施の形態による炭素質材料の製造装置の反応管の、供給管が設けられた部分を示す概略図、第 4 図は、本発明の実施の形態による炭
- 20 素質材料の製造装置の反応管の、縮径部を示す概略図、第 5 図は、本発明 1 のラマンスペクトルを示すグラフ、第 6 図は、比較例 1 のラマンスペクトルを示すグラフ、第 7 図は、本発明の実施の形態の変形例の反応管の、供給管が設けられた部分を示す概略図である。

25 発明を実施するための最良の形態

本発明の実施の形態による炭素質材料の製造方法及び製造装置について

て第2図乃至第4図に基づき説明する。

炭素質材料の製造装置1は、主として単層カーボンナノチューブを製造する。第2図に示されるように、炭素質材料の製造装置1は、略筒状の反応管11及び電流供給部12を有し、反応管11は、略筒状をした
5 左側反応管11Aと右側反応管11Bとの2つの部分から構成されている。従って、反応管11は、左側反応管11Aと右側反応管11Bとに分離可能に構成されており、後述の捕獲器23から単層カーボンナノチューブを取出しやすい構造となっている。反応管11は石英からなり、耐熱性に優れ、化学的に安定な性質を持つ。

- 10 左側反応管11Aの内部には、棒状のアノード13とカソード14とが設けられている。アノード13及びカソード14は、純粋なカーボンにより構成されている。アノード13、カソード14の直径は、それぞれ10mm、15mmである。アノード13とカソード14とは同一線上に配置されており、アノード13の一端13Aとカソード14の一端
15 14Aとは、僅かな隙間を隔てて対向配置されている。アノード13の他端13Bは、電流供給部12の正極に電氣的に接続されており、カソード14の他端14Bは、電流供給部12の負極に電氣的に接続されており、アノード13、カソード14に電流を供給することによって、アノード13の一端13Aとカソード14の一端14Aとの間にアーク放
20 電を発生可能に構成されている。図示せぬ切換スイッチにより、電極の極性を逆にすることもできるように構成されており、アノード13の位置とカソード14の位置とを逆にしてアーク放電を発生させることもできるように構成されている。アノード13とカソード14とが互いに対向する先端間でアーク放電部が規定される。アーク放電部は、左側反応
25 管11Aの軸方向の略中央に位置している。

アノード13は、単層カーボンナノチューブ等の炭素質材料を製造す

る際に炭素質材料の原料として用いられるため消耗する。この消耗により、アノード 13 とカソード 14 との間の隙間が広がることによりアーク放電が生じなくなってしまうことを防止するため、アノード 13 とカソード 14 との間の隙間は、常に一定に保たれるように構成されている。

- 5 即ち、アノード 13 の他端 13 B は、直線運動導入機構 16 によって支持されており、アノード 13 をアノード 13 の長手方向に移動可能としている。カソード 14 の他端 14 B は、カソード 14 を移動不能に支持する支持部材 15 によって支持されている。

- 反応管 11 の両端は、反応管 11 の端部を覆う蓋体 11 C、11 D が
10 それぞれ設けられており、反応管 11 内を大気から遮断する。反応管 11 の両端は円形をしているため、反応管 11 の両端を覆う蓋体 11 C、11 D の形状も円形をしている。反応管 11 の一部であって、蓋体 11 C からアーク放電部の方へ少し寄った位置には、ガスを反応管内に供給するための供給管 17 が設けられており、供給管 17 の内部は反応管 1
15 1 の内部に連通している。

- 供給管 17 は、第 3 図に示されるように、左側反応管 11 A の周面の接線方向に延出して設けられている。従って、左側反応管 11 A 内に供給されるガスも、反応管 11 の接線方向から供給される。このため、供給されたガスは、第 3 図に矢印で示されるように、反応管 11 内で螺旋
20 流となり、螺旋流のままアーク放電部に供給されるように構成されている。

- 供給管 17 の一部には、流量制御手段たる供給管フローメータ 18
(第 2 図) が設けられており、反応管 11 と接続されている供給管 17 の一端に対する他端には、図示せぬガス供給部が設けられている。図示
25 せぬガス供給部は、不活性ガス、又は触媒ガスと有機ガスとの混合ガスを選択的に供給可能に構成されている。触媒ガスとしては、具体的には

昇華した状態のフェロセンが使用される。不活性ガスとしては、ヘリウムガスが使用される。有機ガスは、アノードをなすカーボンと共に、生成される単層カーボンナノチューブ等の炭素質材料の原料をなし、メタンガス単体が使用される。供給管フローメータ 18 は、供給管 17 内を
5 流れ反応管 11 内に供給される混合ガスの流速を調節可能に構成されている。反応管 11 内のガスの最大流量は 5 L/min である。

左側反応管 11 A 内のアーク放電部に、生成される炭素質材料の原料たる有機ガスが供給されるため、アノードが炭素質材料の原料として用いられる比率が低くなり、アノードの消耗を大幅に減じることができる。
10 又、反応管 11 内のアーク放電部に触媒ガスが供給されるため、触媒とカーボンと混合してアノードを構成する必要がなくなり、アノード製造の手間とコストとを低減することができ、単層カーボンナノチューブ等の炭素質材料を安価で容易に製造することができる。

又、螺旋流のままアーク放電部にガスが供給されるため、アーク放電
15 部において触媒ガスや有機ガスが均一に供給され、均一な放電を得ることができ、安定した質の炭素質材料の生成を確保することができる。

右側反応管 11 B の一部であって蓋体 11 D からアーク放電部の方へ少し寄った位置には、反応管内からガスを排出するための排出管 19 が設けられており、排出管 19 の内部は反応管 11 の内部に連通している。
20 排出管 19 の一部には、排出管フローメータ 20 が設けられており、反応管 11 と接続されている排出管 19 の一端に対する他端には、ポンプ 21 が設けられている。ポンプ 21 は、負圧によって反応管 11 内部のガスを吸引することによって、反応管 11 内部のガスを反応管 11 内部から排出可能に構成されている。排出管フローメータ 20 は、ポンプ 2
25 1 による吸引力を調節可能に構成されている。

円形をした蓋体 11 D の中央には、反応管 11 の軸方向、即ち、アーク

ク放電部に向かって延出する棒状の捕獲器支持部材 22 が設けられている。蓋体 11D と接続されている捕獲器支持部材 22 の一端に対する他端には、アーク放電部で生成された単層カーボンナノチューブ等を含む炭素質材料を捕獲するための捕獲器 23 が設けられている。捕獲器 23

5 は、黒鉛ロッドからなり、円柱形状をし、その長手方向の一端が捕獲器支持部材 22 に接続されている。捕獲器 23 は、右側反応管 11B 内部であって右側反応管 11B の軸方向の略中央からアーク放電部寄りの所定の位置までの部分に位置している。この位置は、供給管 17 から供給されるガスの流れに着目すれば、アーク放電部よりも下流側であり、こ

10 れに対して供給管 17 の設けられている位置は、アーク放電部よりも上流側である。アーク放電部で生成される炭素質材料には、Web 状サンプル、アモルファス状カーボン、黒鉛、触媒が含まれるが、この順に密度が大きくなる。この密度の違いに着目し、ガスの流量を適当な値とすることにより、下流側に設けられた捕獲器 23 で Web 状サンプルのみ

15 を選択的に得ることができるように構成されている。捕獲器 23 に捕獲された単層カーボンナノチューブを取出す際には、左側反応管 11A と右側反応管 11B とを分割して取り出すことができるように構成されている。

右側反応管 11B 内部の捕獲器 23 に捕獲された炭素質材料を加熱する

20 るために、捕獲器 23 が設けられている位置に対して、右側反応管 11B の外周を巻回するように RF ヒーター 24 が設けられている。捕獲された炭素質材料を、捕獲器 23 に捕獲されたままの状態、RF ヒーター 24 により加熱することができるため、得られた炭素質材料を大気に曝すことなく精製処理することができる。このため、触媒に含まれる F

25 e 等の不純物を酸化することなく除去することことができ、且つ、結晶性の悪い単層カーボンナノチューブを再配列し結晶性の良い単層カーボ

ンナノチューブとすることができ、炭素質材料中の単層カーボンナノチューブの比率を、効率よく高めることができる。

反応管 11 の径は、第 2 図及び第 4 図に示されるように、全ての部分において均一となつてはおらず、部分的に径の小さい縮径部 11 E を有している。即ち、反応管 11 の左端部からアーク放電部に向かって供給管 17 の設けられている位置を過ぎた辺りまでは、径の大きい大径部 11 F が同一径で続いているが、この位置から、径の小さな縮径部 11 E となりアーク放電部に至り、ガスの流れ方向下流側の捕獲器 23 が設けられている直前まで縮径部 11 E は続く。縮径部 11 E となっている部分はその区間内で同一径である。捕獲器 23 の直前から再び反応管 11 の左端部と同一の大径部 11 G となり、排出管 19 の設けられている位置を過ぎて反応管 11 の右端部へと至る。この大径部 11 G も区間内では同一径である。縮径部 11 E の径は、30 mm であり、大径部 11 F、11 G の径は 50 mm である。このように、大径部 11 F、11 G、縮径部 11 E は、反応管内の雰囲気ガスの対流を防止できる程度に小さく構成されている。

又、アーク放電部の位置において反応管 11 の径が細い縮径部 11 E となっており、縮径部 11 E の断面積が、供給管 17 の設けられている大径部 11 F の断面積よりも小さいため、原料ガスたる有機ガスを第 4 図の矢印に示されるように、効率的にアーク放電部に収束させることができ、安定した原料ガスの供給を行うことができる。このため、アーク放電部で有機ガスが希薄になることを防ぐことができ、安定した放電が可能となり、安定して炭素質材料を生成することができる。

又、アーク放電部を過ぎて捕獲器 23 の直前まで縮径部 11 E となっているため、反応管 11 内を流れるガス流速を高めることができ、アーク放電部と捕獲器 23 との間の反応管 11 の内周面部分に、生成した炭

素質材料が付着してしまうのを極力防ぐことができ、効率よく捕獲器 2 3 にて炭素質材料を捕獲することができる。

又、捕獲器 2 3 の直前の位置において大径部 1 1 G となっており、捕獲器 2 3 の周囲を流れるガスの流速を低下させることができるため、生成した炭素質材料が捕獲器 2 3 に捕獲されずに通過してしまうのを極力防ぐことができる。

次に、単層カーボンナノチューブ等の炭素質材料の製造方法について説明する。炭素質材料の製造に先立ち、先ず、アノード 1 3 が製造される。即ち、カーボン塊を棒状に削り、アノード 1 3、カソード 1 4 のそれぞれの形状とする。

次に、アノード 1 3、カソード 1 4 を直線運動導入機構 1 6、支持部材 1 5 にそれぞれセットし、一旦、反応管 1 1 内を 10^{-1} Pa 以下に真空引きする。そして、反応管 1 1 内部に、図示せぬガス供給部から供給管を介して不活性ガスを供給し、反応管 1 1 内を約 66.7 kPa (500 Torr) にする。その後、不活性ガスの供給を止め、アーク放電部においてアーク放電を発生させ、図示せぬガス供給部から触媒ガスと有機ガスとの混合ガスを供給し、これと同時に、ポンプ 2 1 を動作させて反応管 1 1 内のガスを排出し、反応管 1 1 内にガスの流れを生じさせる。混合ガス中の触媒ガスの比率は、触媒ガスが 50 wt % である。この間、反応管 1 1 内の気圧は約 66.7 kPa に保たれ、アーク放電を行う時間は 30 分間である。このときガスは、供給管 1 7 から左側反応管 1 1 A の内周面接線方向に供給されるため、反応管 1 1 内部、特にアーク放電部において螺旋流となっている。又、アーク放電部の位置においては反応管 1 1 の径が小さい縮径部 1 1 E となっているため、原料ガスたる有機ガスと触媒ガスとの混合ガスを効率的にアーク放電部に収束させている。この状態で、単層カーボンナノチューブ等を含む炭素質材

料がアーク放電部において生成され、有機ガスと触媒ガスとの混合ガスの流れによって捕獲器 2 3 へと搬送される。

アーク放電が終了した後に、反応管 1 1 内を 10^{-1} Pa 以下に真空引きし、この状態で、捕獲器 2 3 によって捕獲された炭素質材料を、RF ヒーター 2 4 によって加熱する。加熱温度、時間は、 1100°C で 30 分間である。以上の製造工程によって、純度の高い単層カーボンナノチューブが、高効率で製造される。

次に、本発明による炭素質材料の製造方法及び製造装置について実験を行った。実験は、本発明による炭素質材料の製造方法及び製造装置により製造された炭素質材料である本発明 1 ～ 6 と、比較例により製造された炭素質材料である比較例 1、2 とを比較することにより行った。

本発明 1 は、本実施の形態による炭素質材料の製造方法及び製造装置とほぼ同一の条件により製造されており、次の条件のみが異なっている。アノードを直径 6 mm、金属粉末と炭素とからなり組成が $\text{Ni} = 4.2\%$ 、 $\text{Y} = 1.0\%$ 、 $\text{C} = 94.8\%$ であるコンポジットロッドとした。又、アーク放電を発生する前に、チャンバー内を 10^{-1} Pa 以下に真空引きした後に He ガスを導入して反応管 1 1 内の気圧を 66.7 kPa とした。この気圧を維持した状態で、He ガスを毎分 5 L の流速で反応管 1 1 内をフローさせた。この状態で、アノード 1 3、カソード 1 4 の両電極間に 150 A の直流電流を加えアークを 2 分間発生させた。電極間の距離は、電極間の電位差が 45 ～ 50 V になるように保持した。

従って、本発明 1 でも本発明の実施の形態と同様に、アーク放電が終了した後、チャンバー内を 10^{-1} Pa 以下に保持し、RF ヒーター 2 4 からの高周波により捕獲器 2 3 を 1100°C まで昇温し、30 分間保持した。

本発明 2 は、反応管 1 1 内を流れる He ガスの流速を毎分 0.5 L に

した点を除き、本発明 1 を製造した条件と同一の条件により製造された。
本発明 3 は、電極間に 200 A の直流電流を加えた点を除き、本発明 1
を製造した条件と同一の条件により製造された。本発明 4 は、アーク放
電が終了した後に、真空引きせずに He ガスの圧力を反応管内で 66 .

- 5 7 k P a としたままで、R F ヒーター 24 からの高周波により捕獲器 2
3 を 1100℃まで昇温し 30 分間保持した点を除き、本発明 1 を製造
した条件と同一の条件により製造された。

- 本発明 5 は、アノード電極を、金属粉末と炭素とからなり組成が C o
= 1 . 2 %、N i = 1 . 2 %、C = 97 . 6 % であるコンポジットロッ
10 ドとした点以外は、本発明 1 を製造した条件と同一の条件により製造さ
れた。本発明 6 は、アノード電極を、金属粉末と炭素とからなり組成が
C o = 1 . 2 %、N i = 1 . 2 %、C = 97 . 6 % であるコンポジット
ロッドとし、アーク放電が終了した後に、真空引きせずに He ガスの圧
力を反応管内で 66 . 7 k P a としたままで、R F ヒーター 24 からの
15 高周波により捕獲器 23 を 1100℃まで昇温し 30 分間保持した点を
除き、本発明 1 を製造した条件と同一の条件により製造された。

- 比較例 1 は、捕獲器 23 上に堆積した炭素質材料を、加熱処理を行わ
ずに回収した点を除き、本発明 1 を製造した条件と同一の条件により製
造された。比較例 2 は、アノード電極を、金属粉末と炭素とからなり組
20 成が C o = 1 . 2 %、N i = 1 . 2 %、C = 97 . 6 % であるコンポジ
ットロッドとし、捕獲器 23 上に堆積した炭素質材料を、熱処理を行わ
ずに回収した点を除き、本発明 1 を製造した条件と同一の条件により製
造された。

- 本発明 1 ~ 4 及び比較例 1 と、本発明 5、6 及び比較例 2 とは、炭素
25 質材料の製造装置のアノードの組成が異なるため、本発明 1 ~ 4 の比較
の対象は比較例 1 であり、本発明 5、6 の比較の対象は比較例 2 である。

これら本発明 1～6、比較例 1、2 により生成された炭素質材料を、熱重量分析装置にかけて評価した。熱重量分析（TGA 分析）は、パーキンエルマー社製、Pyris 1 TGA を用いて行った。分析用試料をアルミナ製パンにセットし、毎分 30 ml の流速で乾燥空気を流しながら、昇温速度を毎分 5℃として 105℃まで加熱し、この温度で 1 時間保持し試料中の水分を除去した。続けて昇温速度を毎分 5℃として 900℃まで加熱した。105℃で 1 時間保持した後の重量を基準として、その後昇温させていったときの重量変化を評価した。炭素質材料の炭素は空気中での加熱により酸化されてしまうが、触媒金属や金属の酸化物は 900℃まで加熱した後にも残存する。加熱後の残存量は、得られた炭素質材料に含まれる触媒金属や金属酸化物の量を表している。

実験を行った結果、残存量は、本発明 1 が 7.5 wt %、本発明 2 が 6.4 wt %、本発明 3 が 4.8 wt %、本発明 4 が 20.1 wt %、比較例 1 が 30.2 wt % であった。又、本発明 5 が 1.3 wt %、本発明 6 が 5.0 wt %、比較例 2 が 11.2 wt % であった。本発明 1～4 と比較例 1 との比較においても、本発明 5、6 と比較例 2 との比較においても、残存量は本発明の方が比較例よりも少なくなっており、捕獲器 23 に捕獲された炭素質材料を加熱処理することにより、炭素質材料中の金属や金属酸化物が蒸発、飛散していることが分かる。又、本発明 1、2、3 と本発明 4 との比較、あるいは、本発明 5 と本発明 6 との比較を行うと、前者では本発明 4 の残存量が、後者では本発明 6 の残存量が格段に多くなっているのが分かる。これより、真空引きした状態下で、捕獲器 23 に捕獲された炭素質材料を加熱することにより、炭素質材料中の金属や金属酸化物の蒸発、飛散が促進され、金属や金属酸化物の除去がより効果的になることが分かる。

又、本発明 1、比較例 1 についてラマン分光分析を行ったところ、第

5 図、第 6 図に示されるように、いずれについても単層カーボンナノチューブの Breathing mode によるピークが 180 cm^{-1} 付近に現れている。従って、本発明 1、比較例 1 共に、得られた炭素質材料中に単層カーボンナノチューブが存在していることが確認できたが、

- 5 第 5 図と第 6 図とを比較すると、第 5 図の方が単層カーボンナノチューブの Breathing mode に対応するピークが強く現れており、本発明 1 では、得られた炭素質材料を加熱している間に、単層カーボンナノチューブの成長が進行していることが分かる。

- 10 一方、本発明 1、比較例 1 共に、不純物たるアモルファス状カーボンによる D バンドが 1350 cm^{-1} 付近に現れている。第 6 図に比べると、第 5 図の方が、アモルファス状カーボンに対応するピーク、即ち D バンドが小さくなっている。従って、本発明 1 では、得られた炭素質材料を加熱したことにより、炭素質材料の乱れた結晶配向が規則的な結晶配向へと変化したことが分かる。

- 15 本発明による炭素質材料の製造方法及び製造装置は上述した実施の形態に限定されず、特許請求の範囲に記載した範囲で種々の変形や改良が可能である。例えば、本実施の形態では、触媒ガスと有機ガスとの混合ガスとしたが、He、Ar 等の不活性ガスと触媒ガスとの混合ガスとしてもよく、触媒ガスと有機ガスと不活性ガスとの混合ガスとしてもよい。

- 20 又、触媒ガスとして、フェロセンを昇華させたものを用いたが、フェロセンに代えてフェロセン以外の他のメタロセン、即ち、フェロセン中の Fe に代えて Ni を有するニッケロセンや、Fe に代えて Co を有するコバルトセン (Bis(cyclopentadienyl)cobalt) 等を用いてもよく、又、これらを混合したもの、例えば、フェ
25 ロセンとニッケロセンとを混合したもの等を用いてもよい。

又、アノード 13、カソード 14 は純粋なカーボンにより構成された

が、予めFe、Ni、Co等の触媒を含有しているような材料を用いてアノードを製造する場合には、これらの触媒をカーボンロッドからわざわざ除去する必要はなく、そのまま使用してよい。

又、反応管内に供給される有機ガスとしては、メタンガス単体を用いたが、メタン、エタン、ブタン等のアルカン類のガスの単体または混合物でもよい。これらが特に好ましいが、これらに代えて、アルケン類、アルキン類、芳香族等の有機ガスの単体又は混合物を用いることができる。

又、不活性ガスとしては、ヘリウムガスに代えてアルゴンガス、ネオンガス等を用いてもよい。

又、混合ガスの比率は、触媒ガスを50wt%としたが、4~50%の範囲内であればよい。

又、反応管11は石英により構成されたが、SUS304、SUS316、タンタル、モリブデン等により構成されてもよい。即ち、溶接可能であり、耐熱性が高く、化学的に安定であり、高周波の影響を受けない物質であればよい。又、反応管11の一部であってアーク放電部周辺の位置のみをこれらの物質で構成するようにしてもよい。

又、RFヒーター24に代えて電気炉又は赤外炉を設けて、捕獲器23に捕獲された単層カーボンナノチューブを含む炭素質材料の加熱を行うってもよい。

又、RFヒーター24による加熱をアーク放電が終了してから行なったが、アーク放電を行うのと同時に加熱してもよい。このようにすることによって、単層カーボンナノチューブ等の炭素質材料を短時間で製造することができる。

又、アーク放電が行われているときの反応管11内の気圧を66.7kPa(500Torr)としたが、約13.3~333.3kPa

(100~2500 Torr) の範囲内であればよい。

又、ガスを供給する供給管 17 を反応管 11 に 1 つだけ設けたが、第 7 図に示されるように、複数接線方向に設けてもよい。この場合でも、供給管を、アーク放電部よりもガスの流れ方向上流側の位置に設ける。

- 5 さらに、複数の種類の異なるガスを、それぞれ別個に独立して各供給管から反応管内に供給するようにして、反応管内で複数のガスを混合するようにしてもよい。又、各供給管にはそれぞれフローメータを設けて、各供給管から供給されるガスの流速をそれぞれ速度 v_1 、速度 v_2 として異なるようにすれば、反応管内で発生する混合ガスの螺旋流を強力に
- 10 することができ、第 1 の管で第 1 のガスを、第 2 管で第 2 のガスを流すといったことが可能となるので、両者の配合の制御が容易となるばかりか、反応管にガスを導入する前に第 1 のガスと第 2 のガスとを混合させておくという手間を省略できる。更に、第 1 のガスと第 2 のガスとが混ざり易くなり、混合ガスの均質性を高めることができる。
- 15 又、ガスを供給する供給管 17 は、反応管 17 の周面の接線方向に延出して設けられていたが、このことに加えて、アーク放電部から捕獲器へと向かう方向に対して鋭角に延びて反応管に接続されるようにしてもよい。このようにすれば、反応管内で発生する混合ガスの螺旋流の、下流方向への流速を速くすることができる。
- 20 又、上述した混合ガスの螺旋流をより良好に形成するために、反応管よりも径の小さい内管が、反応管内に反応管と同軸的に配置されていてもよい。この内管は、少なくとも供給管が設けられている位置に設けられる。

- 又、反応管 11 の縮径部 11E を、アーク放電部の位置から捕獲器 2
- 25 3 の直前までの位置としたが、アーク放電部の位置のみを縮径部としてもよい。

又、反応管 11 の一部であって捕獲器 23 の周辺を大径部 11 G としたが、この部分も縮径部として、縮径部 11 E を右側反応管 11 B 全体に延長するような形状にしてもよい。

又、捕獲器 23 に捕獲された炭素質材料の加熱を真空下で行ったが、
5 減圧下で行ってもよく、又、真空下、減圧下以外の状態で行ってもよい。

又、反応管 11 のアーク放電部近傍には、アーク放電の状態を監視するための窓を設けてもよい。

又、ガスを供給する供給管 17 は、反応管 17 の周面の接線方向に延出して設けられていたが、どのような方向に延出するようにしてもよい。

10 又、反応管 11 に縮径部 11 E を設けたが、縮径部を設けなくてもよい。

又、アーク放電部に触媒ガスと有機ガスとの混合ガスを供給するようにしたが、この混合ガスに代えて、不活性ガスのみを供給するようにしてもよい。但し、この場合には、アノードを、従来の炭素質材料の製造
15 装置のアノード 113 と同様に、触媒を混入させた炭素電極とする必要がある。

請求の範囲 1 記載の炭素質材料の製造方法によれば、雰囲気ガスがアーク放電部を通過可能な所定方向に流されるので、アーク放電部で生成された炭素質材料は所定方向に搬送され、反応管内の任意の壁面に付着
20 することが防止され、アーク放電部の下流側の炭素質材料捕獲器で確実に回収できる。そして炭素質材料捕獲器が加熱されるので、捕獲器に付着した炭素質素材が加熱され、単層カーボンナノチューブの成長を進行させることができ、結晶性の悪い単層カーボンナノチューブを再配列させ結晶性の良い単層カーボンナノチューブとすることができ、炭素質材
25 料中の単層カーボンナノチューブの比率を、効率よく高めることができる。

請求の範囲 2 記載の炭素質材料の製造方法によれば、雰囲気ガスは触媒ガスであるため、アノードを触媒を含有させずに製造することができる。よって、従来のように粉碎カーボンと粉体状の触媒とを混合、成形、焼成、加工してアノードを製造するという手間が大幅に縮減され、これらの製造が簡単となる。

請求の範囲 3、5 記載の炭素質材料の製造方法によれば、アノードは触媒を含有しない炭素系材料で構成されているので、アノードを触媒を含有しない炭素質材料のみ、例えばグラファイト棒等で製造することができる。

10 請求の範囲 4 記載の炭素質材料の製造方法によれば、雰囲気ガスは有機ガスと触媒ガスとの混合ガスであるため、アーク放電による炭素の消費が有機ガスによって補われるので、アノードの消費量が減り、長期に亘ってのアーク放電が可能となり、且つ、アノードを触媒を含有させずに製造することができる。

15 請求の範囲 6 記載の炭素質材料の製造方法によれば、雰囲気ガスは有機ガスであるため、アーク放電による炭素の消費が有機ガスによって補われるので、アノードの消費量が減り、長期に亘ってのアーク放電が可能となる。

請求の範囲 7 記載の炭素質材料の製造方法によれば、炭素質材料捕獲器の加熱を減圧下で行うので、得られた炭素質材料を大気に曝すことなく精製処理することができる。このため、捕獲器に蓄積している炭素質材料中の触媒の昇華速度を早めることができ、触媒等の不純物を酸化することなく除去することことができ、より効率的な回収が可能となる。

25 請求の範囲 8 記載の炭素質材料の製造方法によれば、アーク放電と炭素質材料捕獲器の加熱が同時になされるので、炭素質材料の生成と、その回収が同時に実行でき、炭素質材料の製造速度を高めることができる。

請求の範囲 9 記載の炭素質材料の製造方法によれば、アーク放電の際に、雰囲気ガスをアーク放電部の周囲であってアノードとカソードとを結ぶ方向に進む螺旋流にて供給するため、アーク放電部に均一にガスを供給することができ、又、アーク放電部で生成された炭素質材料を効率よく捕獲器に搬送することができる。

請求の範囲 10 記載の炭素質材料の製造方法によれば、複数の種類の異なる雰囲気ガスを、それぞれ別個に独立して反応管内に供給し、反応管内で混合させて混合ガスの螺旋流としたため、複数の種類の異なるガスを予め混合する工程を省くことができる。

10 請求の範囲 11 記載の炭素質材料の製造装置によれば、炭素質材料捕獲器の内部又は外部には、炭素質材料捕獲器を加熱するための加熱器が設けられているため、炭素質材料捕獲器が加熱されるので、捕獲器に付着した炭素質素材が加熱され、結晶性の悪い単層カーボンナノチューブを再配列し結晶性の良い単層カーボンナノチューブとすることができ、

15 炭素質材料中の単層カーボンナノチューブの比率を、効率よく高めることができる。

請求の範囲 12 記載の炭素質材料の製造装置によれば、反応管の内径は小さく構成されているため、雰囲気ガスの流れを一方向のみに限定し、反応管内の雰囲気ガスの対流を防止することができる。

20 請求の範囲 13 記載の炭素質材料の製造装置によれば、雰囲気ガスは有機ガスと触媒ガスとの混合ガスであるため、アーク放電による炭素の消費が有機ガスによって補われるので、アノードの消費量が減り、長期に亘ってのアーク放電が可能となり、且つ、アノードを触媒を含有させずに製造することができる。

25 請求の範囲 14、16 記載の炭素質材料の製造装置によれば、アノードは触媒を含有しない炭素系材料で構成されているので、アノードを触

媒を含有しない炭素質材料のみ、例えばグラファイト棒等で製造することができる。

請求の範囲 1 5 記載の炭素質材料の製造装置によれば、雰囲気ガスは触媒ガスであるため、アノードを触媒を含有させずに製造することができる。よって、従来のように粉碎カーボンと粉体状の触媒とを混合、成形、焼成、加工してアノードを製造するという手間が大幅に縮減され、これらの製造が簡単となる。

請求の範囲 1 7 記載の炭素質材料の製造装置によれば、雰囲気ガスは有機ガスであるため、アーク放電による炭素の消費が有機ガスによって補われるので、アノードの消費量が減り、長期に亘ってのアーク放電が可能となる。

請求の範囲 1 8 記載の炭素質材料の製造装置によれば、反応管は断面が略円形であり、ガス供給管は、反応管の略接線方向に延びて設けられ、反応管内で螺旋流を生成するため、アーク放電部で生成された炭素質材料を効率よく捕獲器に搬送することができる。

請求の範囲 1 9 記載の炭素質材料の製造装置によれば、ガス供給管は、少なくとも第 1 の管と第 2 の管とにより複数設けられているので、反応管内で発生する混合ガスの螺旋流が強力となる。また、第 1 の管で第 1 のガスを、第 2 の管で第 2 のガスを流すので、両者の配合の制御が容易となるばかりか、反応管にガスを導入する前に第 1 のガスと第 2 のガスを混合させておくという手間を省略できる。

請求の範囲 2 0 記載の炭素質材料の製造装置によれば、反応管内に導入された第 1 のガスの流速と第 2 のガスの流速とを異なるようにすることができるので、反応管内で発生した螺旋流において、第 1 のガスと第 2 のガスとが混ざり易くなり、混合ガスの均質性を高めることができる。

請求の範囲 2 1 記載の炭素質材料の製造装置によれば、第 1 のガスは

有機ガスであるため、有機ガスと他のガスとの混合を容易にすることができる。

- 請求の範囲 2 2 記載の炭素質材料の製造装置によれば、第 2 のガスは触媒ガスであるため、触媒ガスと他のガスとの混合を容易にすることができる。
- 5 できる。

請求の範囲 2 3 記載の炭素質材料の製造装置によれば、ガス供給管がアーク放電部から捕獲器へと向かう方向に対して鋭角に延びて反応管に接続されているため、反応管内で発生する混合ガスの螺旋流の、下流方向への流速が速くなる。

- 10 請求の範囲 2 4 記載の炭素質材料の製造装置によれば、反応管内に、反応管よりも径の小さい内管が反応管と同軸的に配置され、内管は、少なくともガス供給管が接続されている位置に設けられているため、径の略均一な螺旋流とすることができ、螺旋流を強力にすることができる。

- 請求の範囲 2 5 記載の炭素質材料の製造装置によれば、反応管のアーク放電部周囲の内周面断面積が、他の部位の内周断面積よりも小さい縮径部にて構成されているので、反応管内に導入されたガス流が、効率的にアーク放電部に収束でき、炭素質材料の生成を効率的に行うことが可能となる。また生成された炭素質材料が反応管内で任意方向に飛散することなく、所定方向に移動し、その回収を容易にすることができる。
- 15

- 20 請求の範囲 2 6 記載の炭素質材料の製造装置によれば、反応管の縮径部は捕獲器の直前まで延びているので、アーク放電部で生成された炭素質材料は、捕獲器に至る途中でその運動性を失って反応管の内周面に付着する可能性を低減できる。また反応管は捕獲器直前で拡張されているので、生成された炭素質材料は、捕獲器の直前でその移動速度が低下し、
- 25 捕獲器にて効率的に回収することができる。

請 求 の 範 囲

1. 炭素質材料生成室を画成する反応管内に炭素系材料で構成されたアノードと、該アノードに対向し該アノードとの間でアーク放電部を規定
5 する炭素系材料で構成されたカソードとを配置し、

該アーク放電部は雰囲気ガスにさらされながら、該アノード及びカソード間に電圧を供給してアーク放電がなされ、該アーク放電部で炭素質材料が生成され、

- 10 該雰囲気ガスは該アーク放電部を通過可能な該反応管内の所定方向に流される炭素質材料の製造方法において、

該雰囲気ガスの流れ方向において該アーク放電部の下流側の炭素質材料捕獲器で、該炭素質材料捕獲器を加熱しながら生成された炭素質材料を回収することを特徴とする炭素質材料の製造方法。

- 15 2. 該雰囲気ガスは触媒ガスであることを特徴とする請求の範囲 1 記載の炭素質材料の製造方法。

3. 該アノードは、触媒を含有しない炭素系材料で構成されていることを特徴とする請求の範囲 2 記載の炭素質材料の製造方法。

4. 該雰囲気ガスは、有機ガスと触媒ガスとの混合ガスであることを特徴とする請求の範囲 1 記載の炭素質材料の製造方法。

- 20 5. 該アノードは、触媒を含有しない炭素系材料で構成されていることを特徴とする請求の範囲 4 記載の炭素質材料の製造方法。

6. 該雰囲気ガスは、有機ガスであることを特徴とする請求の範囲 1 記載の炭素質材料の製造方法。

- 25 7. 該炭素質材料捕獲器の加熱を減圧下で行うことを特徴とする請求の範囲 1 記載の炭素質材料の製造方法。

8. アーク放電と該炭素質材料捕獲器の加熱とを同時に行うことを特徴

とする請求の範囲 1 記載の炭素質材料の製造方法。

9. アーク放電の際に該雰囲気ガスは、該アーク放電部の周囲であって該アノードと該カソードとを結ぶ方向に進む螺旋流にて流されることを特徴とする請求の範囲 1 記載の炭素質材料の製造方法。

- 5 10. 複数の種類の異なる該雰囲気ガスを、それぞれ別個に独立して該反応管内に供給し、該反応管内で混合させて混合ガスの螺旋流としたことを特徴とする請求の範囲 9 記載の炭素質材料の製造方法。

11. 炭素質材料生成室を画成する反応管と、

該反応管内に配置された炭素系材料で構成されたアノードと、

- 10 該反応管内に該アノードと対向して設けられ、該アノードとの間でアーク放電部を規定する炭素系材料で構成されたカソードと、

該アノード及びカソード間にアーク放電を発生させるために、該アノード及び該カソードに接続された電流供給部とを備え、

該反応管には該アーク放電部に向って雰囲気ガスを供給し所定方向に

- 15 雰囲気ガスを流すための雰囲気ガス供給部が連通して接続され、

該反応管内であって雰囲気ガスの流れ方向において該アーク放電部の下流側には、炭素質材料捕獲器が設けられた炭素質材料の製造装置において、

該炭素質材料捕獲器の内部又は外部には、該炭素質材料捕獲器を加熱

- 20 するための加熱器が設けられていることを特徴とする炭素質材料の製造装置。

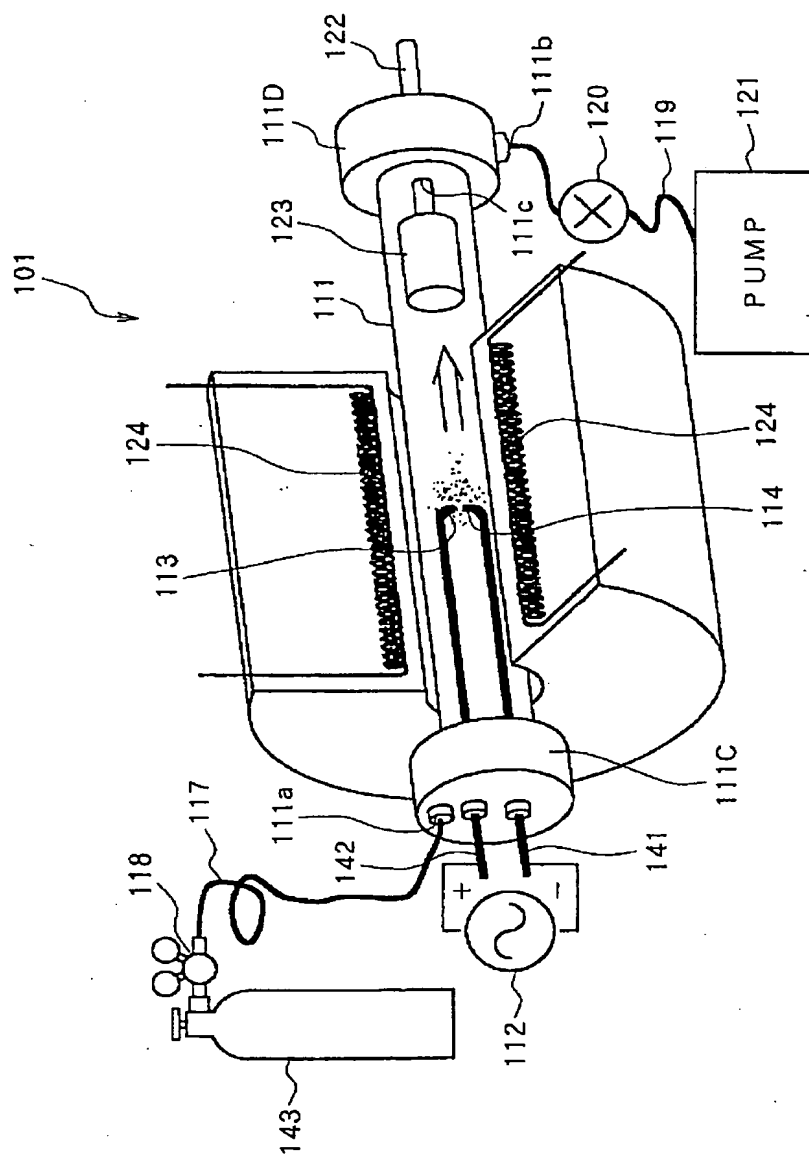
12. 該反応管の内径は、雰囲気ガスの流れを一方向のみに限定し、該反応管内の雰囲気ガスの対流を防止できる程度に小さく構成されていることを特徴とする請求の範囲 11 記載の炭素質材料の製造装置。

- 25 13. 該雰囲気ガスは、有機ガスと触媒ガスとの混合ガスであることを特徴とする請求の範囲 11 記載の炭素質材料の製造装置。

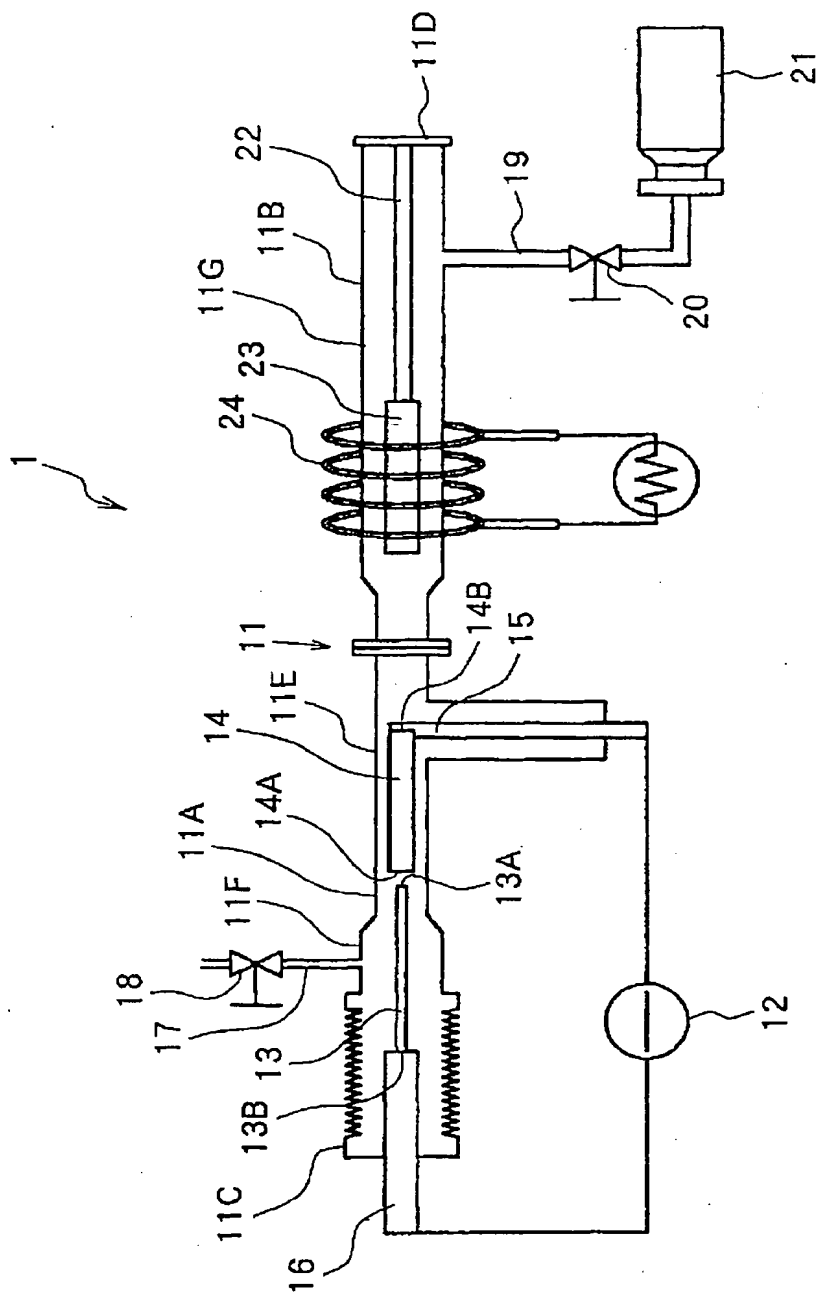
- 1 4. 該アノードは、触媒を含有しない炭素系材料で構成されていることを特徴とする請求の範囲 1 3 記載の炭素質材料の製造装置。
- 1 5. 該雰囲気ガスは触媒ガスであることを特徴とする請求の範囲 1 1 記載の炭素質材料の製造装置。
- 5 1 6. 該アノードは、触媒を含有しない炭素系材料で構成されていることを特徴とする請求の範囲 1 5 記載の炭素質材料の製造装置。
- 1 7. 該雰囲気ガスは、有機ガスであることを特徴とする請求の範囲 1 1 記載の炭素質材料の製造装置。
- 1 8. 該反応管は断面が略円形であり、
- 10 該雰囲気ガス供給部は、該アーク放電部でのアーク放電により生成された炭素質素材を捕獲器方向に搬送するために、該反応管に接続されて該アーク放電部の上流側から該アーク放電部に向ってガスを供給するガス供給管を有し、
- 該ガス供給管は、該反応管の略接線方向に延びて設けられ、該反応管
- 15 内で螺旋流を生成することを特徴とする請求の範囲 1 1 記載の炭素質材料の製造装置。
- 1 9. 該ガス供給管は、該反応管の略接線方向に連通接続され第 1 のガスを該反応管内に供給する第 1 の管と、該第 1 の管とは別の位置に該反応管の略接線方向に連通接続され第 2 のガスを該反応管内に供給する第
- 20 2 の管との少なくとも 2 本で構成されることを特徴とする請求の範囲 1 8 記載の炭素質材料の製造装置。
- 2 0. 該第 1 のガスを該第 1 の管内において第 1 の速度で流すための第 1 のフローメータが該第 1 の管に接続され、該第 2 のガスを第 2 の管内において第 1 の速度とは異なる第 2 の速度で流すための第 2 のフローメ
- 25 ータが該第 2 の管に接続されていることを特徴とする請求の範囲 1 9 記載の炭素質材料の製造装置。

- 2 1. 該第 1 のガスは、有機ガスであることを特徴とする請求の範囲 1
9 記載の炭素質材料の製造装置。
- 2 2. 該第 2 のガスは、触媒ガスであることを特徴とする請求の範囲 1
9 記載の炭素質材料の製造装置。
- 5 2 3. 該ガス供給管は、該アーク放電部から該捕獲器へと向かう方向に
対して鋭角に延びて該反応管に接続されていることを特徴とする請求の
範囲 1 8 記載の炭素質材料の製造装置。
- 2 4. 該反応管内に、該反応管よりも径の小さい内管が該反応管と同軸
的に配置され、該内管は、少なくとも該ガス供給管が接続されている位
10 置に設けられていることを特徴とする請求の範囲 1 8 記載の炭素質材料
の製造装置。
- 2 5. 該反応管のアーク放電部周囲の内周面断面積が、他の部位の内周
断面積よりも小さい縮径部にて構成されていることを特徴とする請求の
範囲 1 1 記載の炭素質材料の製造装置。
- 15 2 6. 該縮径部は該捕獲器の直前まで延び、該捕獲器の直前にて該反応
管が拡径して構成されていることを特徴とする請求の範囲 2 5 記載の炭
素質材料の製造装置。

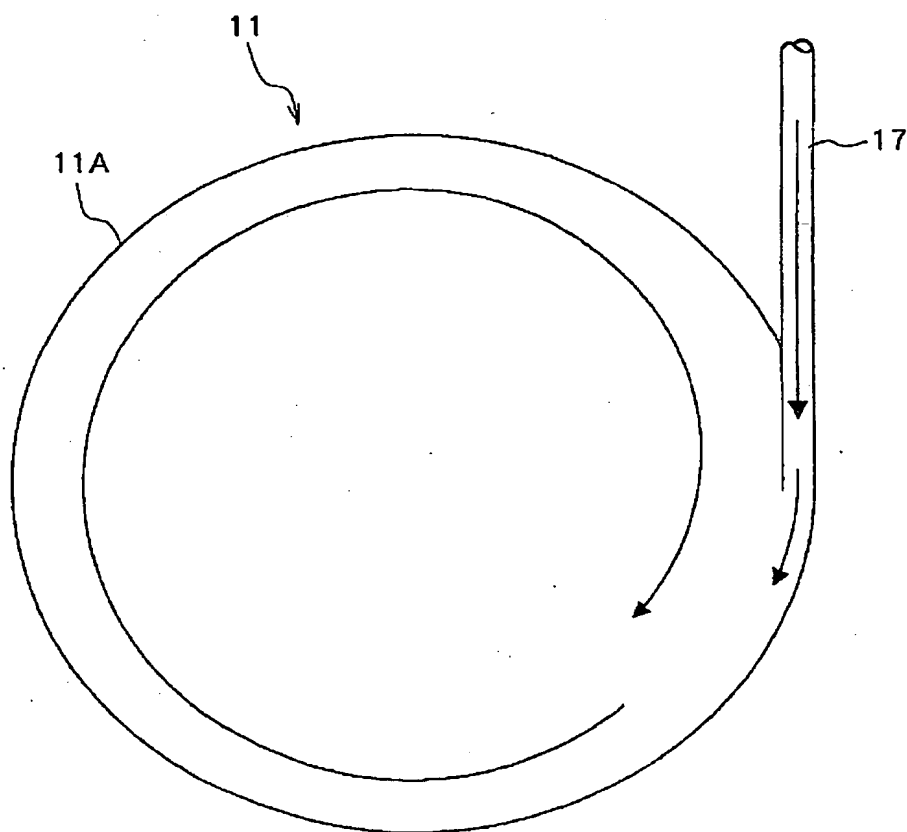
第1図



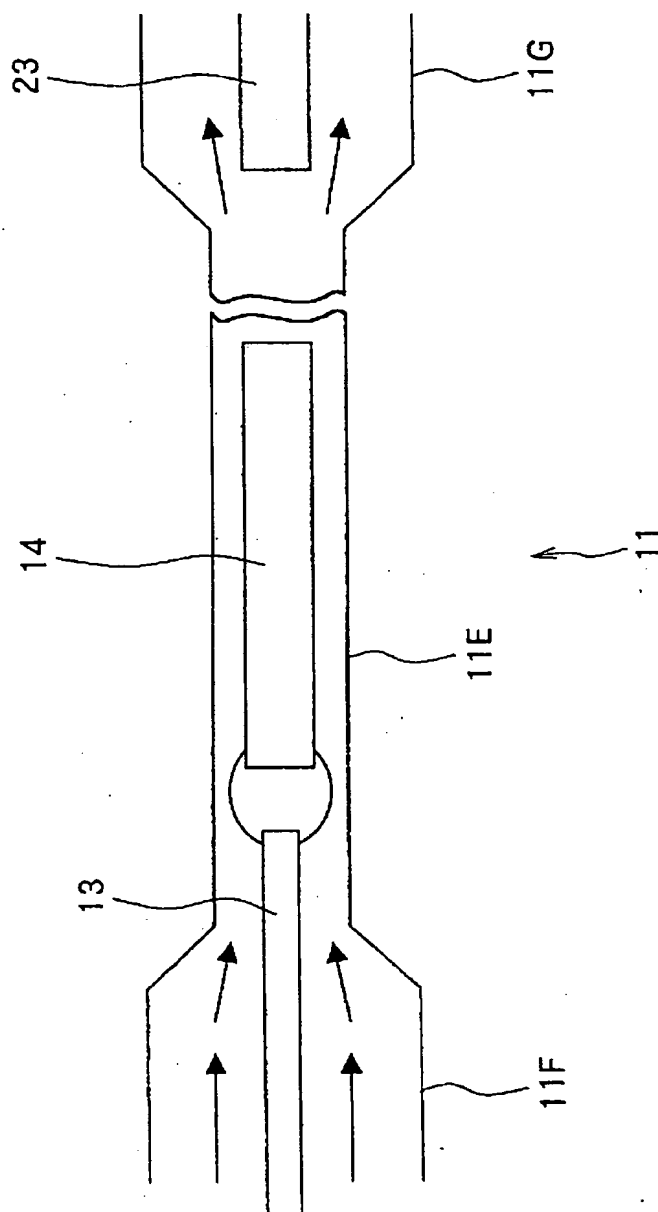
第2図



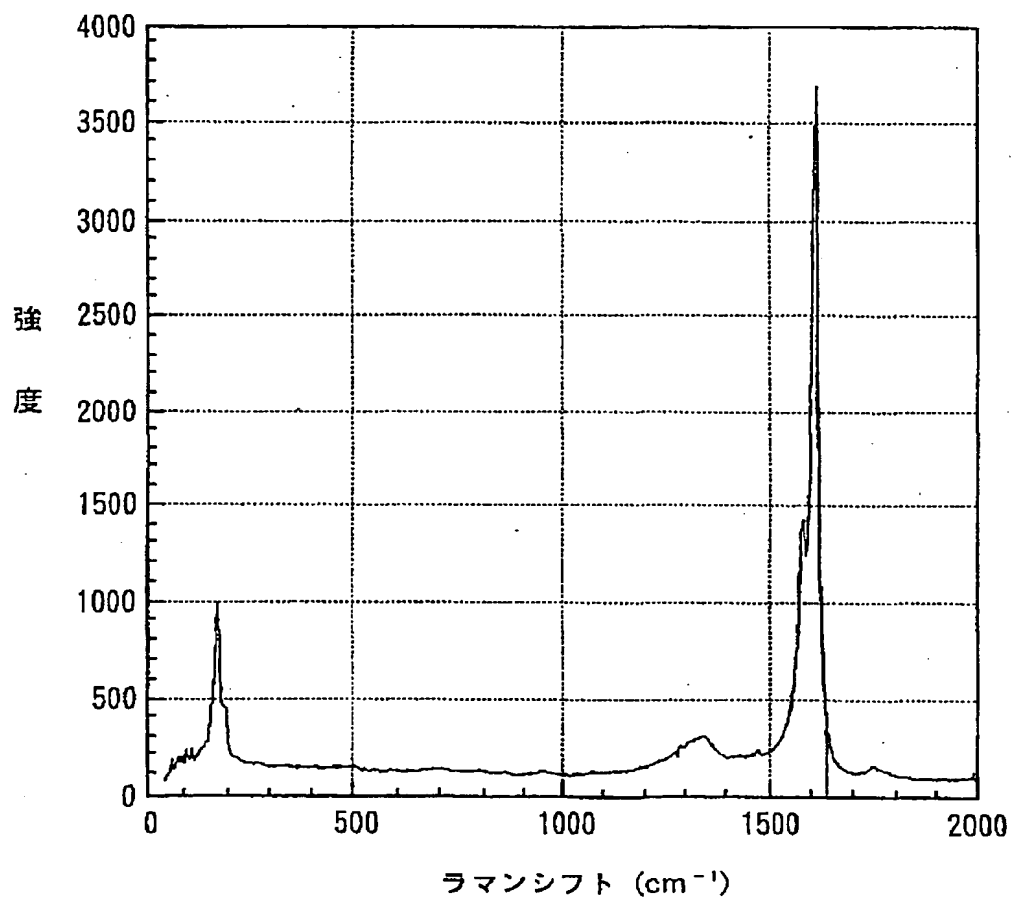
第3図



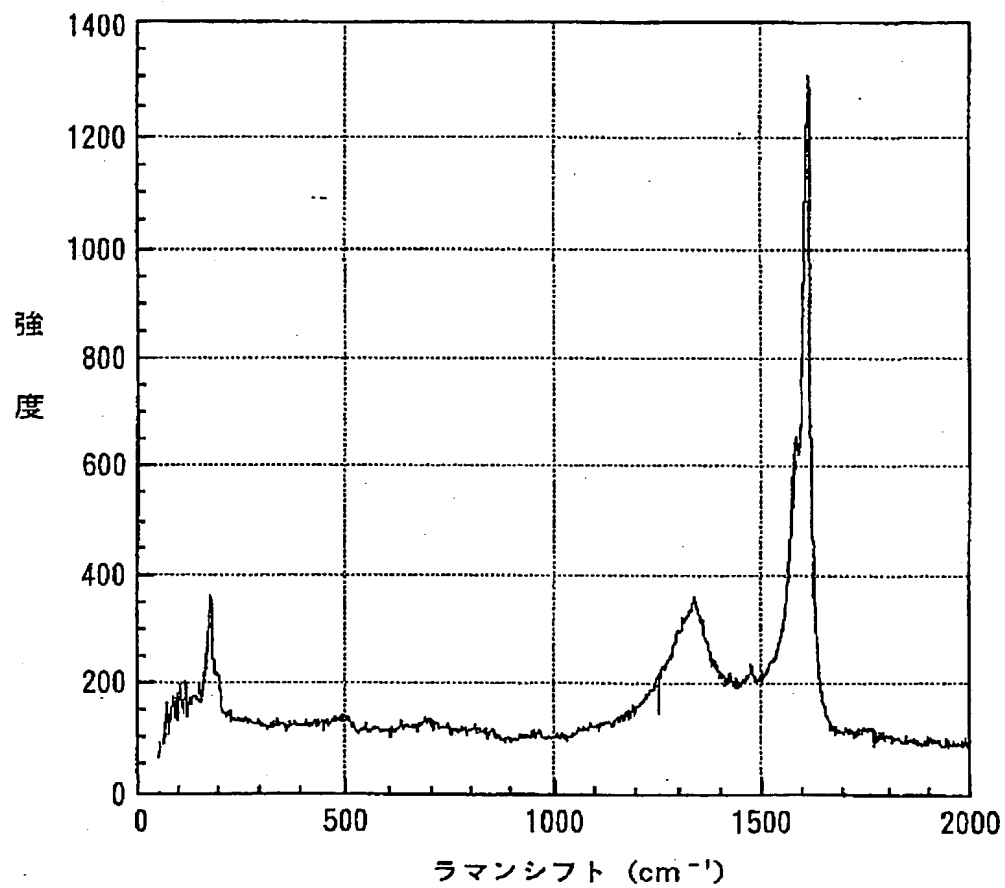
第4図



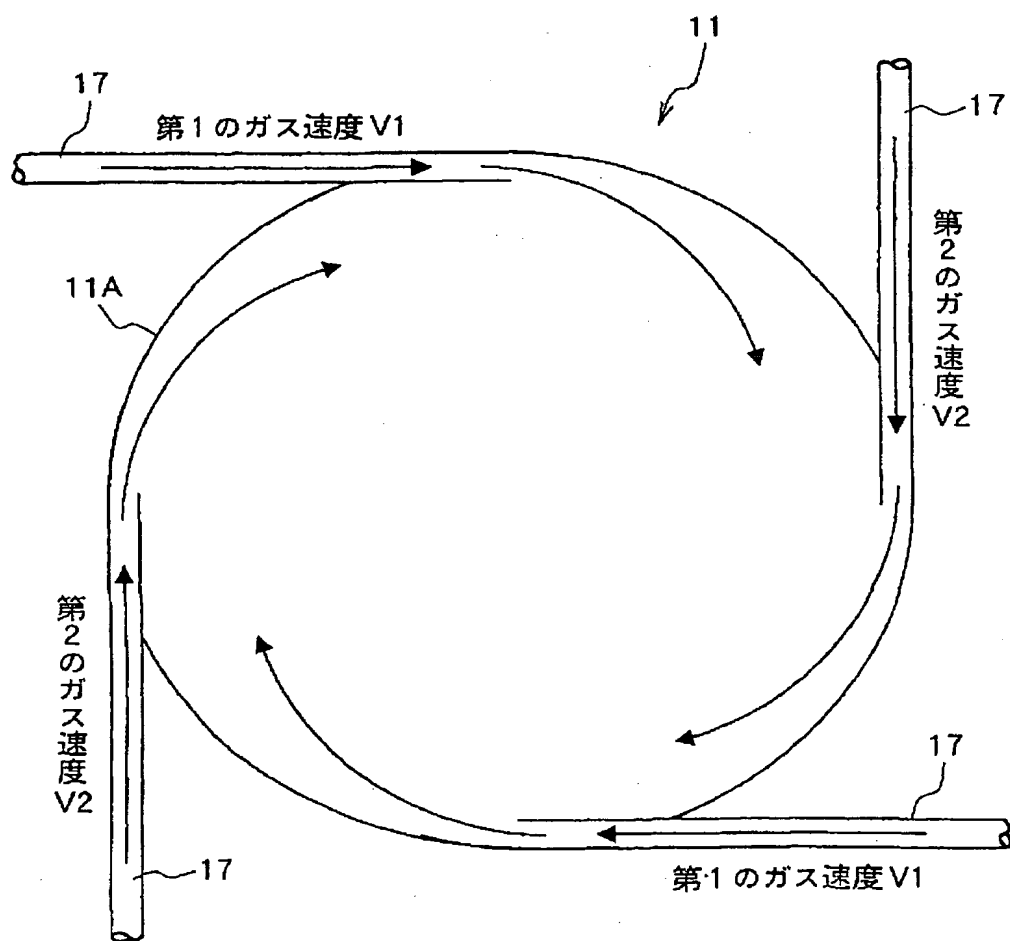
第5図



第6図



第7図



符号の説明

- 1 炭素質材料の製造装置
 - 1 1 反応管
 - 1 2 電流供給部
 - 1 3 アノード
 - 1 4 カソード
 - 1 7 供給管
 - 1 8 供給管フローメータ
- 2 3 捕獲器
- 2 4 R F ヒーター

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTERInt.Cl⁷ C01B31/02, D01F9/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C01B31/02, D01F9/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2002

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2002 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L, CAS ONLINE, JICST FILE (JOIS)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 93/13014 A1 (SRI International), 08 July, 1993 (08.07.93), Full text & JP 7-502251 A Full text & AU 9333238 A & US 5304366 A	1-8, 11-17, 25, 26
Y	WO 94/04461 A1 (Materials and Electrochemical Research Corp.), 03 March, 1994 (03.03.94), Claims; page 23, line 3 to page 24, line 24; Figs. 13a, 13b & JP 08-500079 A Claims; page 24, line 8 to page 25, line 10; Figs. 13(a), (b) & US 5876684 A & EP 656870 A1 & AU 678393 B	4-6, 13, 14, 17

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
19 April, 2002 (19.04.02)Date of mailing of the international search report
14 May, 2002 (14.05.02)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/01647

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 7-187631 A (Akimoto SATO), 25 July, 1995 (25.07.95), Claims 1, 3 (Family: none)	4-6, 13, 14, 17
Y	US 5493094 A (Walter N. SHIMMONS), 20 February, 1996 (20.02.96), Claims; Fig. 1 (Family: none)	1-8, 11-17, 25, 26
Y	N. KOPRINAROV, et al., Fullerene structure synthesis by DC arc discharge in Ferrocene vapours, Vacuum, 2000, Vol.58, pages 208 to 214	2-5, 13-16
A	JP 7-197325 A (NEC Corp.), 01 August, 1995 (01.08.95), Claim 1; Par. No. [0009] (Family: none)	1-26
A	JP 7-189040 A (NEC Corp.), 25 July, 1995 (25.07.95), Claim 1; Par. No. [0007] (Family: none)	1-26
A	JP 5-201715 A (Hitachi, Ltd.), 10 August, 1993 (10.08.93), Par. Nos. [0009] to [0018] (Family: none)	1-26
A	JP 8-217430 A (Tokai Carbon Co., Ltd.), 27 August, 1996 (27.08.96), Claims; Figs. 1, 2 (Family: none)	25, 26
P, A	JP 2001-348215 A (Fuji Xerox Co., Ltd.), 18 December, 2001 (18.12.01), Claim 1; Par. Nos. [0038], [0040] (Family: none)	1-26

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl¹ C01B31/02, D01F9/12

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl¹ C01B31/02, D01F9/12

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2002年

日本国登録実用新案公報 1994-2002年

日本国実用新案登録公報 1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L, CAS ONLINE, JICSTファイル (JOIS)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	WO 93/13014 A1 (SRI INTERNATIONAL) 1993. 07. 08, 全文 & JP 7-502251 A 全文 & AU 9333238 A & US 5304366 A	1-8, 11-17, 25, 26
Y	WO 94/04461 A1 (MATERIALS AND ELECTROCHEMICAL RESEARCH CORPORATION) 1994. 03. 03, 特許請求の範囲, 第23頁第3行-第24頁第24行, 第13a, 13b図 & JP 08-500079 A, 特許請求の範囲, 第24頁第8行-第25頁第10行, 第13図 (a) (b) & US 5876684 A & EP 656870 A1 & AU 678393 B	4-6, 13, 14, 17
Y	JP 7-187631 A (佐藤亮拿) 1995. 07. 25, 請求項1, 3 (ファミリーなし)	4-6, 13, 14, 17

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

19.04.02

国際調査報告の発送日

14.05.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

安齋美佐子

4G 9439

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	US 5493094 A(Walter N. SHIMMONS) 1996. 02. 20, 特許請求の範囲, 図 1 (ファミリーなし)	1-8, 11-17, 2 5, 26
Y	N. KOPRINAROV, et al, Fullerene structure synthesis by DC arc discharge in Ferrocene vapours, Vacuum, 2000, vol. 58, p. 208-214	2-5, 13-16
A	JP 7-197325 A(日本電気株式会社) 1995. 08. 01, 請求項 1, 【0009】 (ファミリーなし)	1-26
A	JP 7-189040 A(日本電気株式会社) 1995. 07. 25, 請求項 1, 【0007】 (ファミリーなし)	1-26
A	JP 5-201715 A(株式会社日立製作所) 1993. 08. 10, 【0009】 - 【001 8】 (ファミリーなし)	1-26
A	JP 8-217430 A(東海カーボン株式会社) 1996. 08. 27, 特許請求の範 囲, 図1, 2 (ファミリーなし)	25, 26
PA	JP 2001-348215 A(富士ゼロックス株式会社) 2001. 12. 18, 請求項 1, 【0038】, 【0040】 (ファミリーなし)	1-26

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.